Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 3, Jul.-Agu. 2024, p. 351-365

Investigating Lead Adsorption Behavior in the Presence of Carbon Dot (Kinetic, Isotherm and Thermodynamics)

J. Sadeghi[1], A. Lakzian[2]*, A. Halajnia[3], M. Alikhani Moghaddam[4]
1, 2 and 3- Ph.D. Student, Professor and Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: lakzian@um.ac.ir)
4- Graduated with a Ph.D. in Chemistry, Payam Noor University

Received: 11-11-2023 Revised: 04-02-2024 Accepted: 18-02-2024 Available Online: 21-05-2024	**How to cite this article:** Sadeghi, J., Lakzian, A., Halajnia, A., & Alikhani Moghaddam, M. (2024). Investigating lead adsorption behavior in presence of carbon dot (kinetic, isotherm and thermodynamics). *Journal of Water and Soil, 38*(3), 351-365. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.85220.1357

Introduction

The rapid growth of technology, industry, and development of cities has led to an increase in heavy metal pollution in freshwater sources and greywater across the world. The use of different adsorbents in order to remove some heavy metals from aquatic environments is a topic that has been addressed many times in different studies. However, the use of inexpensive absorbents with high adsorption capacity and high efficiency is the priority of many researchers especially when they are discussing the removal of heavy metals from the aquatic environment. Nanomaterials by having exceptional properties such as high efficiency of adsorption, high specific surface area, and fast adsorption can be used to remove metal pollutants from aquatic environments. Carbon dot (CD), among various nanomaterials (carbon-based nanomaterials (CNM), including carbon nanotubes (CNTs), graphene) are suitable adsorbents for heavy metals removal due to their specific surface area and many binding sites. Carbon dots are nanoparticles that lack a specific dimension and fall under the category of carbon nanomaterials, measuring over 10 nm in size. They possess various qualities, including being environmentally friendly, simple to create, highly compatible with living organisms, stable, and capable of switching emission on and off based on the excitation wavelength. Additionally, they can be customized for specific uses due to their high carbon content, which can reach up to 99.9%. These characteristics have generated significant interest among researchers in various fields. In this study, the influence of the fungal carbon dots on the adsorption capacity and kinetics, isotherms, and thermodynamics of lead was investigated.

Materials and Methods

Alternaria alternata provided by the Department of Plant Protection at Ferdowsi university of Mashhad. It was recultured and fungal exopolysaccharide was extracted and then was converted into carbon dot using the hydrothermal method. Fungal exopolysaccharide autoclaved in a Teflon container at a temperature of 200 °C. Lead adsorption of synthesized fungal carbon dots was investigated. Lead adsorption tests by fungal carbon dots were performed in laboratory conditions. Lead concentrations (100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg L^{-1}), contact time (5, 10, 15, 20, 25, 30 and 60 minutes), pH (2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 and 11), amount of carbon dots (nanosorbent) (50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 and 1000 mg), ionic strength of the solution (0.1, 0.01 and 0.001 M potassium chloride) and solution temperature (25, 30, 35, 40 and 45 °C) was considered for kinetic tests. The data obtained from the kinetic tests were fitted using non-linear regression analysis using Statistica 7.0 software with the kinetic models of intraparticle diffusion, Lagergren (pseudo-first order) and pseudo-second-order. Thermodynamic results were calculated from the data of lead adsorption isotherms at temperatures of 25, 35 and 45 °C. Thermodynamic parameters to analyze the

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.85220.1357

effect of temperature on metal adsorption, such as free energy change, enthalpy change and entropy change, were estimated using thermodynamic equations.

Results and Discussion

The initial lead concentration had a great effect on the adsorption rate it by carbon dot, and the highest and lowest percentage of lead adsorption with values of 90.65 and 44.2% were observed in two concentrations of 300 and 1000 mg L^{-1} of lead, respectively. With the increase of pH up to 8, the amount of lead adsorption by fungal carbon dot increased significantly. However, with further increase in pH, this trend was reversed and the amount of adsorption decreased. The results showed that lead adsorption by carbon dot increased with the decrease of potassium chloride molarity. By increasing the amount of carbon dot in the solution, the amount of lead adsorption increased, and the highest adsorption was observed at the concentration of 300 mg L^{-1} of carbon dot. The results of the experiment also showed that with increase in temperature, the adsorption rate increased at first and then decreased. Based on these results, as the contact time between the absorbent and lead increased, the amount of adsorption by the carbon dots also increased. The maximum adsorption was observed at 25 minutes, which was considered the equilibrium time. As shown in the results, the pseudo-second-order model shows the kinetics of Pb adsorption better than the two pseudo-first-order models and intraparticle diffusion. In this model, R^2 values are between 0.9989 and 0.9994, and Qe is almost equal to the equilibrium value. According to these results, the decrease of values $\Delta G°$ with the increase in temperature means that the adsorption of lead increases with the increase in temperature, which shows that the adsorption process is more favorable with the increase in temperature, or in other words, it is a spontaneous reaction. Also, the positivity of the reaction enthalpy value ($\Delta H°$) shows the endothermic nature of the adsorption process. The positivity of the entropy value ($\Delta S°$) indicates the increase of disorder of the system between the adsorbent material and the solution during the process of lead adsorption by the carbon dot.

Conclusion

In total, the results showed that the carbon dot is a very good absorbent for removing lead from the water environment. In the experimental condition when the initial concentration of lead was 300 mg L^{-1}, temperature was 25 °C, adsorbent concentration was 0.3 g L^{-1}, reaction time was 25 minutes, and pH 8, the amount of lead adsorption increased significantly. It seems that fungal carbon dot is a safe and relatively cheap adsorbent and suitable for removing lead metal from the solution environment.

Keywords: Exopolysaccharide, Heavy metal, Nano-absorbent, Surface adsorption

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی
جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۶۵-۳۵۱

بررسی رفتار جذب سرب در حضور کربن‌دات: سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک

جلال صادقی[۱]- امیر لکزیان[۲]*- اکرم حلاج نیا[۳]- مینا علیخانی مقدم[۴]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۹

چکیده

استفاده از جاذب‌های مختلف به‌منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی موضوعی است که به فراوانی در مطالعات مختلف به آن پرداخته شده است. با این وجود همچنان استفاده از جاذب‌های ارزان با قابلیت جذب بالا؛ از جمله موضوعاتی است که در بحث حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مطرح می‌باشد. در این مطالعه به بررسی تأثیر کربن‌دات قارچی بر سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب پرداخته شد. بدین‌صورت که پس از کشت قارچ *Alternaria alternata*، اگزوپلی ساکارید این قارچ استخراج و با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت به کربن‌دات تبدیل شد. در ادامه جذب سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیک جذب سرب توسط این نانو جاذب بررسی شد. در این آزمایش ۷ سطح غلظت سرب (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۷ زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه)، ۸ سطح pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، ۸ غلظت نانوجاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۳ قدرت یونی محلول (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم) و ۵ نوع دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس) بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر میزان جذب سرب توسط این جاذب ۱۳/۵۹ میلی‌گرم بر گرم بود. از میان مدل‌های سینتیک جذب انتخاب شده (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای)، داده‌ها به خوبی توسط مدل شبه مرتبه دوم با R^2= ۰/۹۹ و RMSE= ۰/۰۶۴ توصیف شد. معادله لنگمویر بهترین برازش را برای هم‌دما جذب سرب در این مطالعه نشان داد که بیانگر جذب تک لایه‌ای و همگن سرب توسط جاذب مورد مطالعه بود. مقادیر مثبت $\Delta H°$ (۱۳/۳ $kJ\ mol^{-1}$) و ΔS (۷۰/۳۴ $J\ mol\ °K^{-1}$) نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش و افزایش بی‌نظمی در سطح مشترک جامد–مایع در طول جذب سرب توسط کربن‌دات قارچی بود. مقادیر منفی ΔG نیز نشان‌دهنده خود به خودی بودن واکنش جذب بود.

واژه‌های کلیدی: اگزوپلی‌ساکارید، جذب، فلز سنگین، نانو جاذب

مقدمه

فلزات سنگین، با چگالی بیشتر از ۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، به دلیل سمیت و سرطان‌زا بودن، خطرات زیادی را برای اکوسیستم دارند (Li *et al*., 2017). تجزیه زیستی فلزات سنگینی غیرممکن بوده و بنابراین زمان ماندگاری طولانی‌تری در محیط‌زیست دارند. این فلزات در زنجیره غذایی تجمع یافته و متعاقباً مشکلات جدی برای سلامت انسان، رشد گیاهان و زیستگاه حیوانات ایجاد می‌کنند (Dehghani *et al*., 2020; Vesali-Naseh *et al*., 2016). از میان روش‌های حذف این فلزات از محیط، امیدوارکننده‌ترین تکنیک‌ها مبتنی بر رسوب شیمیایی، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، حذف الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی و غیره می‌باشند (Bassyouni *et al*., 2020; Burakov *et al*., 2018; Sadegh *et al*., 2016). هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و معایب خاصی شامل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیات، تولید زباله‌های ثانویه سمی، سهولت اجرا، انتخاب‌پذیری، عملکرد متفاوت در طیف وسیعی از

۱، ۲ و ۳- به‌ترتیب دانشجوی دکتری، استاد و دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: lakzian@um.ac.ir)
۴- فارغ‌التحصیل دکتری شیمی، دانشگاه پیام نور

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.85220.1357

پارامترهای خاص (مانند pH)، مدت زمان، کارایی و توانایی حذف غلظت‌های پایین آلاینده‌های هدف می‌باشند. با این حال روش جذب سطحی به‌دلیل کارایی و اثربخشی بالا در حذف یون‌های فلزات سنگین از آب حتی در غلظت‌های کم، در دسترس بودن جاذب‌ها و سهولت در اجرا باعث شده که این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم برتری داشته باشد (Mobasherpour *et al.*, 2012).

جاذب‌های معمولی مختلفی مانند کربن فعال و همچنین ترکیبات دیگری مانند هیدروکسیدها و اکسیدهای فلزی، بنتونیت و زئولیت برای حذف یون‌های فلزی مانند سرب استفاده شده‌اند (Bhattacharyya & Gupta, 2006; Pacheco *et al.*, 2006) اخیرا، نانوتکنولوژی به یک فناوری نوظهور برای کاربردهای مختلف و همچنین تصفیه آب تبدیل شده است. دارا بودن خواصی استثنایی مانند راندمان بالای جذب، سطح ویژه بالا، سرعت جذب سریع باعث شده که همواره کاربرد این ترکیبات در فرآیندهای تصفیه آب افزایش یابد (Abd Rani *et al.*, 2020). در میان نانو مواد مختلف، نانو مواد مبتنی بر کربن[1] (CNM)، از جمله نانولوله‌های کربنی (CNTs[2])، گرافن[3]، کربن‌دات[4] (CD) و غیره به‌دلیل سطح خاص و مکان‌های اتصال زیاد، جاذب‌های مناسبی برای حذف فلزات سنگین هستند (Cao & Li, 2014; Yusuf *et al.*, 2015). کربن‌دات‌ها (CD) نانو ذرات بدون بعد هستند که با اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر به‌عنوان جدیدترین دسته نانو ذرات فلورسانس در نظر گرفته می‌شوند. این نانو کربن‌ها به‌طور مشخص از کربن، اکسیژن و نیتروژن تشکیل شده‌اند و عمدتاً آمورف تا نانوبلور با مخلوطی از شبکه‌های کربنی sp^2/sp^3 هستند (Yahaya Pudza *et al.*, 2020). به‌طور کلی، سطح و قطبیت مواد جاذب دو عامل اصلی در فرآیند جذب هستند. با توجه به این اصل، کربن‌دات‌ها به‌دلیل مساحت سطح بزرگشان که می‌تواند تا ۱۶۹۰ متر مربع در گرم باشد، تاکنون به‌طور گسترده در مطالعه جذب استفاده شده‌اند (Ren *et al.*, 2019). دلیل دیگر استفاده از این ترکیبات به‌عنوان جاذب را می‌توان به وجود مقادیر زیاد گروه‌های عاملی و بخش‌های قطبی مختلف بر روی سطوح کربن‌دات، مرتبط دانست که می‌تواند آن‌ها را به‌عنوان یک جاذب کارآمد در حذف مواد سمی از فاضلاب تبدیل نماید. گروه‌های عاملی مختلف مانند گروه‌های آمین و کربوکسیل، می‌توانند به‌عنوان مکان‌های فعال برای اتصال یون‌های فلزی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی و برهم‌کنش‌های انباشتگی π-π عمل کنند (Huang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017).

با این وجود تعداد گزارشات در زمینه بررسی تأثیر کربن‌دات‌ها در جذب فلزات سنگین به فراوانی مطالعه در مورد نانو لوله‌های کربنی نبوده و محدود می‌باشد. در این بین مطالعاتی نیز صورت گرفته که به عنوان مثال گزارش شده که حضور N-CD ها می‌توانند ۳۷٪ از کادمیم و ۷۵٪ از یون سرب را از محلول آبی جذب کنند (Sabet & Mahdavi, 2019). در مطالعه دیگری از کامپوزیت CQDs/ZnAl-LDH به‌منظور حذف کادمیم استفاده و گزارش شده که بیشترین میزان جذب، ۲۰ دقیقه پس از جذب به مقدار ۱۲/۶ میلی‌گرم بر گرم بوده است (Rahmanian *et al.*, 2018). همچنین این پژوهشگران بیان داشتند که معادله شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای داده‌های سینتیکی و دو مدل لنگمویر و نفوذ دورن ذره‌ای نیز بهترین مدل‌ها در بحث هم‌دماهای جذب بوده است.

با توجه به نقش نوع و قیمت جاذب در فرآیند جذب و حذف فلزات سنگین و از طرف دیگر کمبود مطالعات در زمینه نقش کربن‌دات به عنوان جاذب فلزات سنگین، این مطالعه با هدف تولید و شناسایی کربن‌دات به‌عنوان یک نانو کربن ارزان قیمت بر پایه اگزوپلی‌ساکارید قارچ آلترناریا بررسی تأثیر این کربن‌دات بر سینتیک، هم‌دما و مطالعات ترمودینامیکی جذب سرب در محیط آبی طراحی و اجرا شد.

مواد و روش‌ها

تولید و استخراج اگزوپلی‌ساکارید قارچ

قارچ *Alternaria alternata* از گروه گیاه‌پزشکی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه و روی محیط کشت PDA کشت و به‌مدت ۷۲ ساعت در دمای ۳۰ درجه سلسیوس گرماگذاری شد. زیست‌توده قارچی در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری، هر کدام با ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت (گلوکز، ۴۰، عصاره مخمر، ۰/۱، پپتون، ۰/۵، KH_2PO_4 و $MgSO_4.7H_2O$، ۰/۵ گرم در لیتر) قرار داده شد و نمونه‌ها برای مدت زمان ۱۰ روز در ۲۸ درجه سلسیوس و ۱۲۰ دور در دقیقه گرماگذاری شدند. در نهایت، اگزوپلی‌ساکارید تولید شده توسط اتانول استخراج شد (Dubois *et al.*, 1956).

تهیه کربن‌دات

کربن‌دات از اگزوپلی‌ساکارید استخراج شده با استفاده از روش کربنیزاسیون هیدروترمال یک مرحله‌ای سنتز شد (Lin *et al.*, 2018). بدین منظور اگزوپلی‌ساکارید قارچی در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه (غلظت نهایی ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) حل شد. این محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون منتقل و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس نگهداری شد. محلول قهوه‌ای تیره به‌دست‌آمده را تا دمای اتاق سرد کرده و به‌مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ گردید. مایع رویی از فیلتر ۰/۲۲ میکرونی عبور داده

1- Carbon Nano Material
2- Carbon Nano Tubes
3- Graphene
4- Carbon dot

شد و برای آزمایش‌های بعدی توسط فریزدرای خشک شده و به رنگ قهوه‌ای و پودری تبدیل و در سایر آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت. طیف مادون قرمز با تهیه قرص KBr توسط دستگاه FT-IR 8400- SHIMADZU در ناحیه $۴۰۰–۴۰۰۰cm^{-1}$ ثبت گردید. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت ZEISS برای بررسی مورفولوژی کربن‌دات استفاده شد. پتانسیل زتا با استفاده از آنالایزر زتا (شرکت زتاسایزر مالورن) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری درصد عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن از دستگاه آنالیز عنصری (CHN) مدل Thermo Finnigan Flash 1112EA استفاده شد.

آزمایشات جذب سرب

آزمایش‌های جذب سرب توسط کربن‌دات قارچی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. در برررسی سینتیک جذب هفت زمان شامل (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه) بررسی شد. در این آزمایش غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH اولیه ۸، دما ۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک کلرید سرب و حجم نهایی محلول ۱۰ میلی‌لیتر بود.

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌های سینتیکی با استفاده از تحلیل رگرسیون غیرخطی با استفاده از نرم‌افزار Statistica 7.0 با مدل‌های سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش شدند. این مدل‌های سینتیکی به‌دلیل کاربرد گسترده و پذیرش در مطالعات حذف فلزات سنگین در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. محاسبات شبه مرتبه اول که به‌عنوان مدل لاگرگرن نیز شناخته می شود، از رابطه ۱ بدست آمد (Lagergren, 1898).

$$q_t=q_e(1-e^{-k_1t}) \qquad (۱)$$

که در آن، k_1 ثابت سرعت لاگرگرن ($1\ min^{-1}$)، q_t مقدار یون‌های جذب شده در زمان (t)، به ازای وزن جاذب ($mg\ g^{-1}$) و q_e مقدار یون‌های جذب شده در زمان تعادل ($mg\ g^{-1}$) است.

مدل شبه مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مرحله محدودکننده سرعت ممکن است جذب شیمیایی باشد (Ho *et al.*, 2000). از طرف دیگر، مدل شبه مرتبه دوم به‌صورت رابطه ۲ بیان شد.

$$q_t=\frac{q_e^2k_2t}{1+q_ek_2t} \qquad (۲)$$

که در آن، q_t، q_e، k_2 و t به‌ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t ($mg\ g^{-1}$)، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل ($mg\ g^{-1}$)، ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم ($mg\ g^{-1}min^{-1}$) و زمان (min) می‌باشد.

مدل نفوذ درون ذره‌ای نیز از رابطه ۳ به‌دست آمد.

$$q_t=k_Dt^{1/2}+C \qquad (۳)$$

که در آن، C عرض از مبدا و k_D ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای ($mg\ g^{-1}min^{-1/2}$) می‌باشند.

در بررسی هم‌دماهای جذب، غلظت نانوجاذب (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH اولیه ۸، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و حجم نهایی ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد.

مدل‌های هم‌دمای جذب لنگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل هم‌دما لنگمویر با استفاده از رابطه ۴ به‌دست آمد.

$$q_e=\frac{q_{max}\,Ce K_L}{1+K_LCe} \qquad (۴)$$

مقدار q_{max} و K_L که به‌ترتیب به‌عنوان ظرفیت جذب تعادلی و ثابت تعادل واکنش جذب شناخته می‌شوند؛ از شیب و عرض از مبدا نمودار Ce/qe با تابع C_e به‌دست آمدند (Langmuir, 1916).

مدل هم‌دما فروندلیچ نیز از رابطه ۵ به‌دست می‌آید.

$$q_e=K_F(C_e)^{1/n} \qquad (۵)$$

K_F و n ثابت‌های تجربی این مدل هستند. K_F و n به‌ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه Lnq_e و LnC_e به‌دست آمد (Freundlich, 1906).

مدل هم‌دما تمکین نیز از رابطه ۶ بدست آمد.

$$q_e=B(\ln K_TC_e) \qquad (۶)$$

که در این معادله B گرمای جذب (بدون بعد) و K_T ثابت پیوند ($L\ g^{-1}$) می‌باشد.

در بررسی تأثیر غلظت آلاینده (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بررسی تأثیر pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱)، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از منبع کلرید سرب و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. در بخش بررسی قدرت یونی محلول (۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۲۵ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. و در نهایت در بررسی تأثیر دمای محلول (۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ درجه سلسیوس)، pH اولیه ۸، غلظت جاذب ۳۰۰ میلی‌گرم، غلظت سرب ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، زمان تماس ۲۵ دقیقه و حجم محلول ۱۰ میلی‌لیتر می‌باشد. تنظیم pH توسط هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار انجام شد. تمامی نمونه‌ها پس از آماده‌سازی بر روی شیکر با ۱۵۰ دور در دقیقه قرار گرفته و سپس با سانتریفوژ (به‌مدت ۱۵ دقیقه با

سرعت ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه) محلول رویی از بخش جامد جدا شده و غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شدند.

مقدار جذب تعادلی (q_e) در هر نمونه با استفاده از رابطه ۷ محاسبه شد.

$$q_e=\frac{(C_o-C_e)\times V}{M} \quad (۷)$$

که در آن، q_e، C0، Ce، V و M به‌ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب تعادلی ($mg\ g^{-1}$)، غلظت اولیه ($mg\ L^{-1}$)، غلظت تعادلی ($mg\ L^{-1}$)، حجم نمونه (L) و وزن نمونه (g) می‌باشند.

کارایی جذب (SE) سرب در نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۸ محاسبه شد.

$$SE(\%)=\frac{C_i-C_e}{C_I}\times 100 \quad (۸)$$

مطالعات ترمودینامیک جذب سرب

پارامترهای ترمودینامیکی از داده‌های هم‌دماهای جذب سرب در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس محاسبه شدند. این پارامترها شامل تغییر انرژی آزاد (ΔG°) ($kJ\ mol^{-1}$)، تغییر آنتالپی (ΔH) (kJ/mol) و تغییر آنتروپی (ΔS) ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) با استفاده از معادله ۹ برآورد شدند (Acemioğlu, 2004; Sharma *et al*., 2017).

$$K_d={q_e}/{C_e} \quad (۹)$$

که در آن، K_d ($L\ g^{-1}$) ثابت تعادل است.

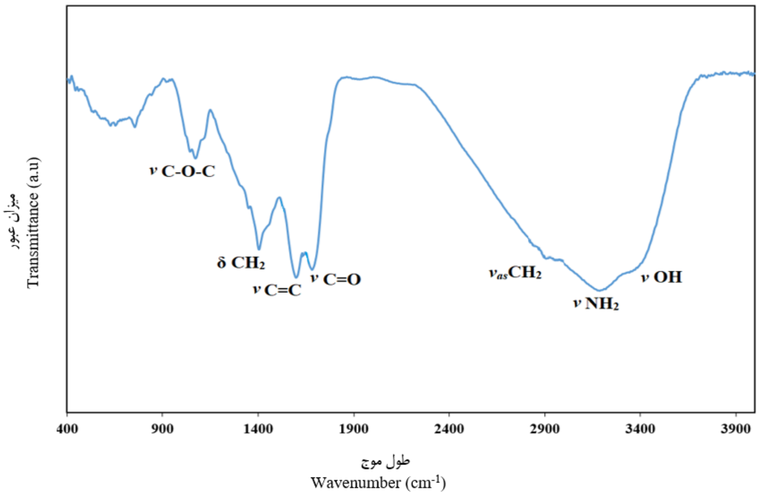
در نهایت رسم نمودارها توسط نرم‌افزار Excel انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری کربن‌دات تهیه شده

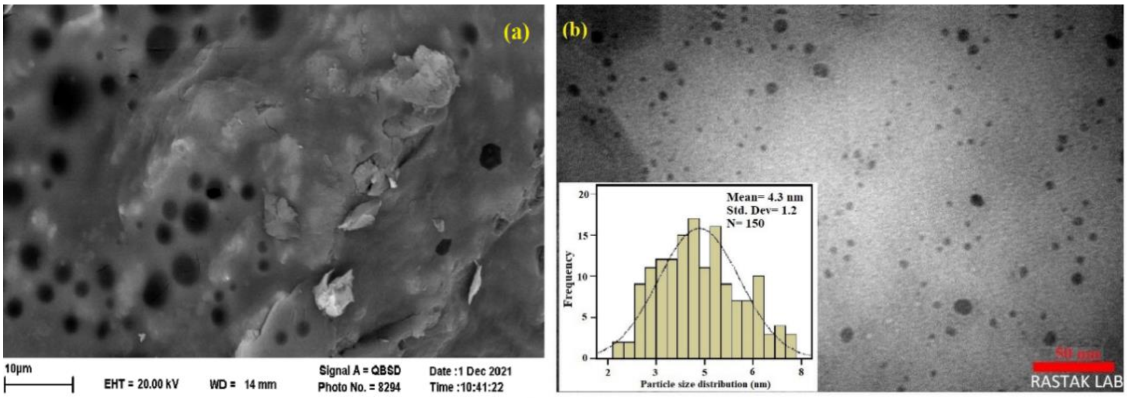
طیف FT-IR کربن‌دات تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های ثبت شده در نواحی $۳۴۱۰\ cm^{-1}$، $۳۲۱۵\ cm^{-1}$ و $۲۹۵۰\ cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (ν OH)، ارتعاشات کششی آمین ($\nu\ NH_2$) و ارتعاشات کششی متیلن ($\nu\ CH_2$) است (Yahaya Pudza et al., 2020). علاوه بر این پیک‌های cm^{-1} ۱۶۹۰ و $۱۵۹۰\ cm^{-1}$ به‌ترتیب وجود گروه‌های عاملی C=O، C=C را تأیید می‌کنند (Atchudan *et al*., 2020). پیک‌های مشاهده شده در نواحی $۱۰۸۰\ cm^{-1}$ و $۱۰۴۰\ cm^{-1}$ به‌ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های اپوکسی (C-O-C) مربوط است (Liu *et al*., 2014). محتوای کربن، هیدروژن و نیتروژن در کربن‌دات آماده شده به‌ترتیب ۱۶/۹۹، ۲/۴۹ و ۸/۷۹ درصد با استفاده از آنالیز عنصری (CHN) بدست آمد.

تصویر FESEM (شکل ۲a) نشان‌دهنده ساختار متخلخل کربنی است (Pal *et al*., 2019). تصویر TEM به‌دست آمده از کربن‌دات (شکل ۲b) به خوبی تشکیل نانو ذرات کربن‌داتی با اندازه ذرات تقریبا ۴ نانومتر و بدون تجمع را تأیید می‌کند (He *et al*., 2022).



شکل ۱- طیف FT-IR کربن‌دات

Figure 1- FTIR spectrum of fungal carbon dot



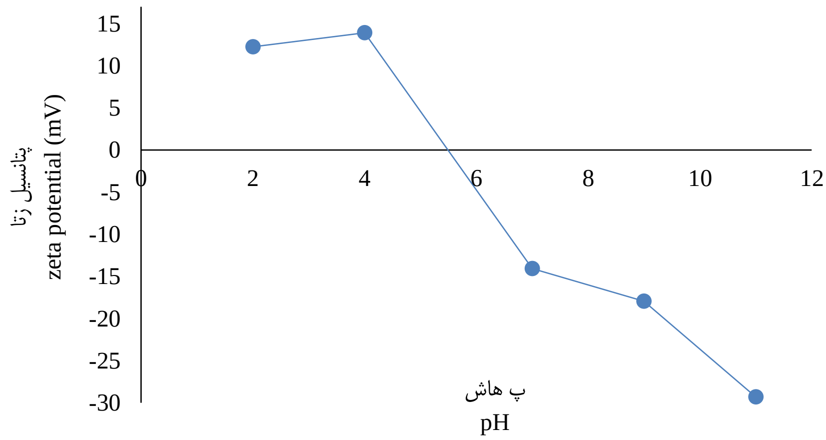
شکل ۲- تصاویر FESEM (a) و TEM و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات (b) کربن‌دات

Figure 2- FESEM (a) and TEM and particle size distribution histogram (b) images of fungi carbon dot

بار سطحی کربن‌دات در pHهای مختلف (pH=۲-۱۱) اندازه‌گیری شد (شکل ۳). کربن‌دات تهیه شده به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلات یا هیدروکسیل در سطح خود دارای بار منفی در ۱۱- pH= ۷ بود. در pH قلیایی (بالاتر از ۷)، پتانسیل زتا بسیار منفی باقی ماند که نشان‌دهنده وجود آنیون‌های پایدار است. با این حال، با کاهش pH به کمتر از ۷ (ناحیه اسیدی)، پتانسیل زتا به تدریج کاهش یافت تا زمانی‌که در pH ۵/۷ رسید که به‌عنوان بار نقطه صفر نیز شناخته می شود. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که پتانسیل از منفی به مثبت (یا برعکس) تغییر کند (Yahaya Pudza *et al*., 2020). مثبت بودن پتانسیل زتا در pH= ۲-۴ نشان‌دهنده وجود بار مثبت در ساختار کربن‌دات است.

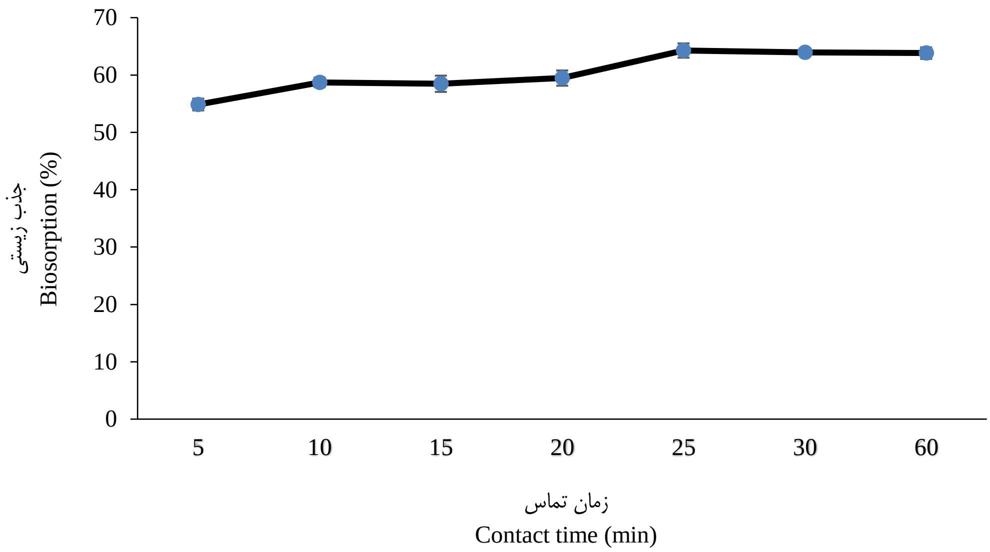
تأثیر زمان

نتایج تأثیر زمان‌های مورد مطالعه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر جذب سرب در شکل ۴ را نشان داده شده است. بر اساس این نتایج با افزایش زمان تماس جاذب با سرب میزان جذب توسط کربن‌دات افزایش داشته که در زمان ۲۵ دقیقه بیشترین میزان جذب بوده و این زمان به‌عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده و در سایر بخش‌های آزمایشی از این زمان به‌عنوان زمان تماس نمونه‌ها استفاده شد. در زمان‌های پس از ۲۵ دقیقه، میزان جذب تغییرات قابل توجهی نداشته است. علاوه‌براین، سرعت جذب بالاتر یون‌های سرب در زمان‌های اولیه آزمایش به بیشتر بودن مکان‌های فعال جذب و ثبات آن در ادامه به حداکثر رسیدن توان جاذب نسبت داده شده است (Chandraiah, 2016).



شکل ۳- تغییرات بار سطحی کربن‌دات در pHهای مختلف

Figure 3- Changes in the surface charge of carbon dot at different pH



شکل ٤- تأثیر زمان واکنش بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، (pH=8

Figure 4- The effect of contact time on lead absorption (25°C, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

جدول ۱- مقادیر پارامترهای سه معادله سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای

Table 1- The parameter values of the three pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffision equations

شبه مرتبه اول Pseudo-first-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg g^{-1})	k_1(L min^{-1})	R^2	RMSE
	25	0.81	0.0047	0.699	0.820
شبه مرتبه دوم Pseudo-second-order	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	q_e (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	R^2	RMSE
	25	1.73	0.71	0.9989	0.064
پخشیدگی درون ذره‌ای Interaparticle diffusion	دما درجه سلسیوس Temperature (°C)	C	K_D (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	R^2	RMSE
	25	-0.4297	3.115	0.615	0.051

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مدل شبه درجه دوم در مقایسه با مدل‌های شبه درجه اول و پخشیدگی درون ذره‌ای برازش بهتری برای داده‌های سینتیک جذب سرب نشان داد که دلیل این امر بزرگ‌تر بودن مقادیر R^2 (۰/۹۹۸۹)، کوچک‌تر بودن مقادیر RMSE (۰/۰۶۴) و نزدیک بودن مقادیر Qe با مقدار تعادل است. در اکثر مطالعات انجام شده بر بررسی سینتیک جذب فلزات سنگین توسط سطوح مختلف CNMها گزارش‌شده است که مدل شبه درجه دوم برازش بهتری در مقایسه با سایر مدل‌های مورد مطالعه داشته است (Guo *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2017). در مطالعه‌ای دیگری فرآیند جذب کروم سه ظرفیتی توسط نانوکامپوزیت مورد مطالعه به خوبی با مدل شبه درجه دوم مطابقت داشت که نشان دهنده وقوع مکانیسم جذب شیمیایی است (Song *et al.*, 2020).

تأثیر غلظت اولیه

غلظت اولیه سرب در محلول بر میزان جذب این عنصر توسط کربن‌دات تأثیر قابل توجهی داشت و با افزایش غلظت اولیه تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب افزایش و سپس تا غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت (شکل ۵). بیشترین و کمترین درصد جذب سرب به‌ترتیب با مقادیر ۹۰/۶۵ و ۴۴/۲ درصد در دو غلظت ۳۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر این عنصر مشاهده شد. در مطالعات دیگر انجام شده توسط فروغی دهر و همکاران (Foroughi-Dahr *et al.*, 2015) و مانه و بابو (Mane & Babu, 2013) گزارش شده که در اثر افزایش غلظت اولیه سرب در محلول، نیرو محرکه لازم برای انتقال جرم تأمین می‌شود که خود دلیلی بر میزان افزایش جذب می‌باشد. اشغال سطوح جذب در جاذب مورد مطالعه احتمالا دلیل کاهش میزان جذب با افزایش غلظت آلاینده بوده است. در این زمینه احمد و همکاران

(Ahmed *et al.*, 2019) گزارش کردند هنگامی که یک کاتیون توسط یک سایت تبادل پذیرفته می‌شود، یک سایت تبادل کاتیونی حذف می شود و ظرفیت تبادل کاتیونی مؤثر کاهش می‌یابد، بنابراین در ادامه درصد جذب کاهش می‌یابد. کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت اولیه در مطالعه احمد و همکاران (Ahmed *et al.*, 2019) بر روی سرب و هلال (Ahmed *et al.*, 2019; Helal, 2006) بر روی جیوه نیز گزارش شد.

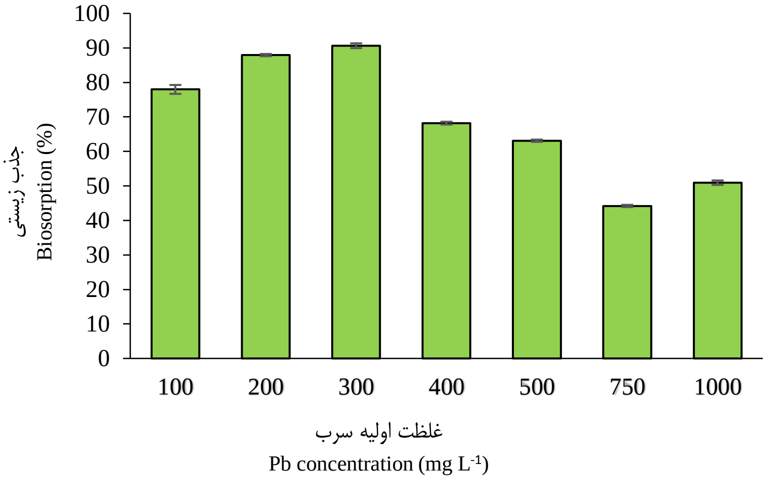
هم‌دماهای جذب سرب

بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۲، بیش‌ترین میزان ضریب همبستگی (R^2) و RMSE جذب سرب توسط کربن‌دات قارچی با استفاده از مدل هم‌دمای لنگمویر با حداکثر جذب ۱۳/۵۸۸ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سرب توسط این جاذب، از نوع فرآیند جذب تک لایه‌ای (monolayer) و همگن می‌باشد.

در بین فرمول‌های تجربی، مدل‌های هم‌دما ریاضی لنگمویر و فروندلیچ عمدتاً برای توصیف دقیق فرآیند جذب فلزات سنگین به نانو مواد کربنی استفاده می‌شوند که نشان می‌دهند جذب شیمیایی تک لایه و یا چند لایه است و همچنین بررسی این که جذب در سطح جاذب یکنواخت و یا ناهمگن است (Duan *et al.*, 2020). لنگمویر جذب را به‌صورت تک لایه و همگن به‌صورت دائمی فرض کرده و در این مدل هر جذب شونده به یک مکان جذب خاص جاذب جذب می‌شود (Hadi *et al.*, 2015). در مطالعات دیگری که به بررسی ضایعات کربنی نانو شده (Mahajan & Sud, 2014)، نانو لوله کربنی (Hayati *et al.*, 2016) و زیروژل‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن (Yang *et al.*, 2015) بر جذب سرب از محلول پرداخته شده بود؛ مدل لنگمویر بهترین برازش را نشان داده است که با نتایج به‌دست آمده در این مطالعه همخوانی داشت.

تأثیر pH اولیه محلول

نتایج بررسی pH اولیه محلول در بازه بین ۲ تا ۱۱ بر جذب سرب نشان داد که با افزایش pH تا مقدار ۸، میزان جذب توسط کربن‌دات قارچی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشت اما در pHهای بزرگ‌تر از ۸ این روند معکوس و میزان جذب کاهش یافت (شکل ۶). pH محلول با تأثیر بر اشکال یون‌های فلزات سنگین و توزیع بار سطحی جاذب بر جذب فلزات سنگین تاثیرگذار می‌باشد.



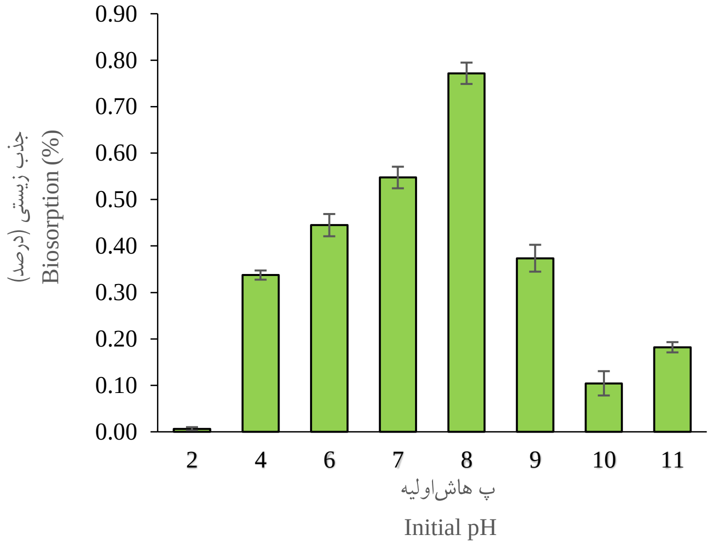
شکل ۵- تأثیر غلظت بر کارایی جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)

Figure 5- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

جدول ۲- پارامترهای هم‌دماهای تمکین، فروندلیچ و لنگمویر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

Table 2- Parameters of Temkin, Freundlich and Langmuir isotherms at 25°C

فروندلیچ Freundlich				لنگمویر Langmuir				تمکین Temkin			
$1\ n^{-1}$	K_F (mg g^{-1} (L mg^{-1})$^{-1/n}$)	R^2	RMSE	q_{max} (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	RMSE	B_T	K_T (L g^{-1})	R^2	RMSE
0.39	1.289	0.676	0.268	13.588	0.474	0.874	0.124	2.93	0.22	0.76	0.345



شکل ٦- تأثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر)

Figure 6- The effect of pollutant concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/L, initial pH=8)

رقابت بین یون‌های هیدروژن و سرب و همچنین تأثیر یون هیدروژن بر بار سطحی جاذب را می‌توان به‌عنوان عوامل مؤثر در میزان جذب کم در pHهای اسیدی بیان کرد (Senthilkumar & Prasad, 2020). لازم به ذکر است که از pH ۶ به بالا در حین آزمایش رسوب سرب مشاهده شد. در مورد علت این امر، کایرتی و همکاران (Kireeti *et al*., 2016) گزارش کردند که سرب عمدتاً به سه شکل (II) Pb، $Pb(OH)^+$ و $Pb(OH)_2$ به‌ترتیب در pHهای ۵-۳، ۷-۵ و بزرگ‌تر از ۷ در محلول آبی وجود داشته که گونه $Pb(OH)_2$ رسوب می‌کند. به‌طور کلی افزایش میزان جذب با افزایش pH می‌تواند به‌دلیل افزایش بار منفی سطح باشد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008). در pHهای پایین نیز به‌دلیل مثبت بودن بار سطحی و دافعه بین یون سرب و بارهای مثبت، میزان جذب به حداقل خود می‌رسد (Giraldo & Moreno-Piraján, 2008).

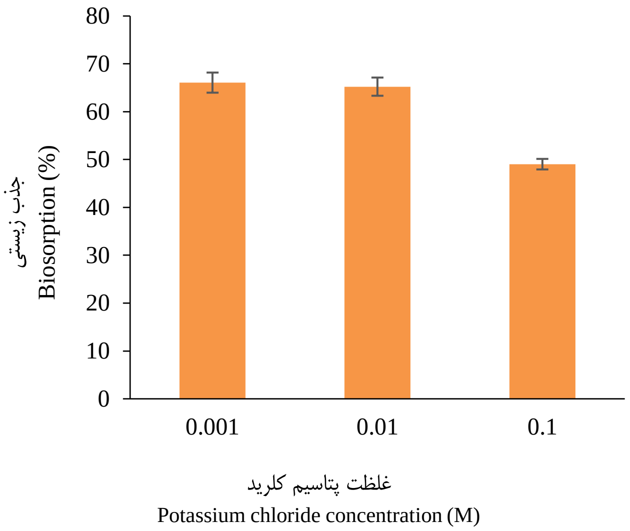
تأثیر قدرت یونی

نتایج تأثیر ۳ قدرت یونی ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم بر میزان جذب سرب توسط کربن‌دات نشان داد که با کاهش غلظت کلرید پتاسیم میزان جذب سرب افزایش می‌یابد (شکل ۷). به‌نظر می رسد که با افزایش میزان غلظت پتاسیم محلول، رقابت به وجود آمده بین این کاتیون و سرب سبب کاهش میزان جذب سرب توسط جاذب شده است. آنسیک و همکاران (Oncsik *et al*., 2015) گزارش کردند که بر اساس سری هافمایستر[1]، پتاسیم توانایی اگلومره کردن و تغییر پایداری ذرات را دارند. در این آزمایش نیز با توجه به افزایش غلظت پتاسیم در دو محلول ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم، احتمالا جذب این عنصر توسط کربن‌دات افزایش یافته و بدین ترتیب پتاسیم احتمالا تأثیر قابل توجهی در انعقاد و کاهش پایداری کربن‌دات ایفا کرده است (Mateos *et al*., 2020; Wang *et al*., 2017). همچنین باتاس و همکاران (Battas *et al*., 2019) بیان کردند که وقوع افزایش شعاع هیدرودینامیکی پس از جذب پتاسیم می‌تواند سبب کاهش سطح ویژه مؤثر ذرات و در نتیجه کاهش جذب گردد.

تأثیر مقدار جاذب

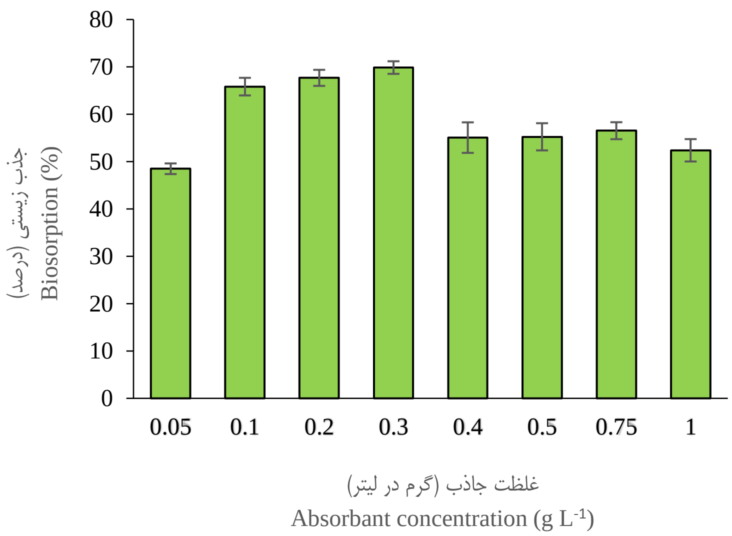
با افزایش میزان کربن‌دات در محلول میزان جذب سرب افزایش یافت به‌نحوی‌که بیشترین میزان جذب در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر کربن‌دات به مقدار ۶۹/۸۶ درصد مشاهده شد (شکل ۸). از غلظت ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر این ترکیب به‌طور کلی اختلاف زیادی بین میزان جذب سرب مشاهده نشد. در مجموع بیشترین و کمترین میزان جذب سرب به‌ترتیب در دو غلظت ۳۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر کربن‌دات مشاهده شد.

1- Hofmeister series

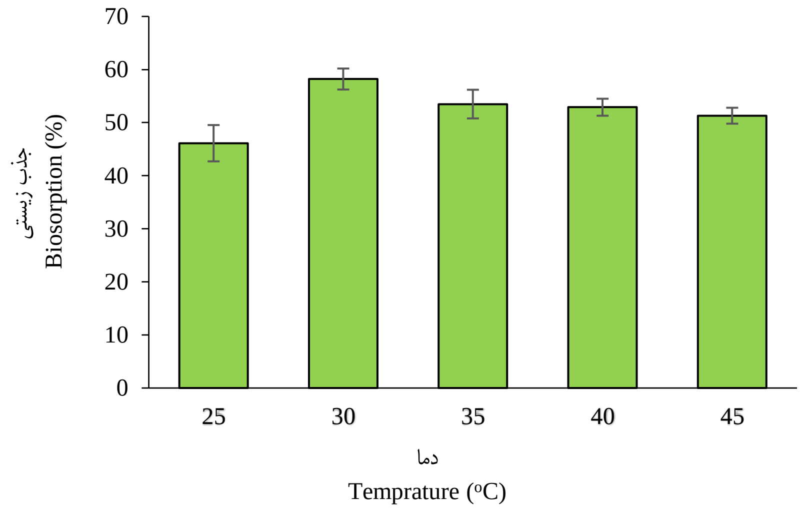


شکل ۷- تأثیر قدرت یونی محلول بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، pH=8)
Figure 7- The effect of ionic strength of the solution on lead absorption (25 °C, contact time 25 minutes, concentration of adsorbent 0.3 g/liter, initial pH=8)

کاهش میزان جذب سرب با افزایش غلظت جاذب احتمالا به‌دلیل وجود مکان‌های جذب غیر اشباع نانو ذره در طی فرآیند جذب می‌باشد به‌طوری‌که با افزایش میزان جاذب؛ باز هم میزان بیشتری جاذب برای حذف یون سرب نیاز است (Neupane *et al.*, 2015; Wanyonyi *et al.*, 2014). در مطالعات دیگری نیز دلیل کاهش ظرفیت جذب با افزایش میزان جاذب تراکم جاذب و در نتیجه کاهش مکان‌های فعال جذب و افزایش طول مسیر انتشار برای جذب عناصر سنگین بیان شده است (Özsin *et al.*, 2019; Temnuch *et al.*, 2021).



شکل ۸- تأثیر وزن جاذب بر میزان جذب سرب (۲۵ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، pH=8)
Figure 8- Effect of adsorbent concentration on lead absorption (25°C, contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 M potassium chloride, initial pH=8)



شکل ۹- تأثیر دمای محلول بر میزان جذب سرب (زمان تماس ۲۵ دقیقه، قدرت یونی ۰/۰۰۱ مولار کلرید پتاسیم، غلظت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر، (pH=8

Figure 9- The effect of solution temperature on lead absorption (contact time 25 minutes, ionic strength of 0.001 molar potassium chloride, adsorbent concentration 0.3 g/liter, initial pH=8)

تأثیر دما

نتایج این بررسی اثر دما نشان داد که با افزایش دما میزان جذب در ابتدا افزایش و در ادامه کاهش داشت ولی با این وجود در مقایسه با دمای ۲۵ درجه سلسیوس، سایر دماهای مورد مطالعه سبب افزایش جذب سرب توسط کربن‌دات شدند (شکل ۹). افزایش دما باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال و تخلخل به‌دلیل شکستگی پیوند در لبه‌ها می‌شود بنابراین، سطح بیشتری برای جذب سرب در دسترس قرا خواهد گرفت (Wang *et al.*, 2022). تغییرات کم و تقریبا ثابت شدن میزان جذب با افزایش دما نیز احتمالا به‌دلیل عدم توانایی مکان‌های جذب فعال در دماهای بالا بوده که در ادامه توسط مدل لنگمویر بررسی خواهد شد. در مطالعه (Din *et al.*, 2021)، افزایش میزان جذب سرب با افزایش دما توسط کامپوزیت بیوچار-مس صفر ظرفیتی از محیط محلول گزارش شده است.

نتایج متغیرهای ترمودینامیکی جذب سرب در جدول ۳ نمایش داده شده است. طبق رابطه وانت هوف مقادیر ΔH و ΔS به‌ترتیب از شیب و عرض از مبدا رابطه $\mathrm{Ln}\ K_d$ و $\frac{1}{T}$ به‌دست آمد (Acemioğlu, 2004).

$$\mathrm{LnKd} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \qquad (۱۵)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

که در آن، $R = 8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$ ثابت گاز جهانی است.

بر طبق این نتایج مقادیر منفی ΔG° به بیان دیگر خودبه‌خودی واکنش جذب است. همچنین، مثبت بودن مقدار آنتالپی واکنش (ΔH°) گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد. گرماگیر بودن واکنش بدان معنی است که در هنگام تبدیل واکنش دهنده‌ها به محصولات به انرژی بیشتری نیاز است که این امر به‌دلیل جابجایی بیش از یک مولکول آب توسط یون‌های سرب در جذب خود است. مثبت بودن مقدار آنتروپی (ΔS°) نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در حد فاصل ماده جاذب و محلول در طی فرآیند جذب سرب توسط کربن‌دات مورد مطالعه است. نتایج ترمودینامیکی مشابهی مانند آنچه در مطالعه حاضر حاصل شد توسط صالح (Saleh, 2016) و علیزاده و همکاران (Alizadeh *et al.*, 2016) در جذب سرب به‌ترتیب توسط نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی/ نانو ذرات سیلیس و نانوکامپوزیت MWCNTs/polyrhodanine بر جذب سرب انجام شده، گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

در این آزمایش به بررسی امکان حذف سرب در محیط آبی توسط کربن‌دات حاصل از اگزوپلی‌ساکارید قارچ *Alternaria alternata* پرداخته شد. به‌طور کلی نتایج نشان داد که اگرچه افزایش سطوح در پارامترهای مورد مطالعه (دما، زمان، و ...) موجب کاهش روند جذب سرب توسط کربن‌دات شد، با این حال مقدار جذب با افزایش این پارامترها در مقایسه با جذب اولیه بیشتر بود. بهترین شرایط جذب در غلظت اولیه سرب معادل با ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای۲۵ درجه سلسیوس، غلظت جاذب برابر با ۰/۳ گرم در لیتر، زمان واکنش ۲۵ دقیقه و pH برابر با ۸ حاصل شد. بنابراین، به نظر می‌رسد که استفاده از این جاذب نسبتا ارزان قیمت ممکن است بتواند راه‌کار مناسبی در جهت حذف فلز سرب در محیطهای آبی در نظر گرفته شود.

جدول ۳- نتایج ترمودینامیک جاذب کربن‌دات قارچی

Table 3- Thermodynamic results of fungal carbon dot adsorbent

پارامترهای ترمودینامیک Thermodynamic parameters			دما Temprature (K)
ΔS° (J mol^{-1}K^{-1})	ΔH° (KJ mol^{-1})	ΔG° (KJ mol^{-1})	
		-8.30	298
		-9.37	303
		-9.82	308
		-10.29	313
		-9.64	318
70.34	13.32		

References

1. Abd Rani, U., Ng, L.Y., Ng, C.Y., & Mahmoudi, E. (2020). A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, *278*, 102124.
2. Acemioğlu, B. (2004). Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, *93*(1), 99–102.
3. Ahmed, I.M., Helal, A.A., El Aziz, N.A., Gamal, R., Shaker, N.O., & Helal, A.A. (2019). Influence of some organic ligands on the adsorption of lead by agricultural soil. *Arabian Journal of Chemistry*, *12*(8), 2540–2547.
4. Alizadeh, B., Ghorbani, M., & Salehi, M.A. (2016). Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, *220*, 142–149.
5. Atchudan, R., Edison, T.N.J.I., Mani, S., Perumal, S., Vinodh, R., Thirunavukkarasu, S., & Lee, Y.R. (2020). Facile synthesis of a novel nitrogen-doped carbon dot adorned zinc oxide composite for photodegradation of methylene blue. *Dalton Transactions*, *49*(48), 17725–17736.
6. Bassyouni, M., Mansi, A.E., Elgabry, A., Ibrahim, B.A., Kassem, O.A., & Alhebeshy, R. (2020). Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: A review of the CNTs' potential and current challenges. *Applied Physics A*, *126*, 1–33.
7. Battas, A., El Gaidoumi, A., Ksakas, A., & Kherbeche, A. (2019). Adsorption study for the removal of nitrate from water using local clay. *Scientific World Journal*. https://doi.org/10.1155/2019/9529618
8. Bhattacharyya, K.G., & Gupta, S.S. (2006). Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *277*(1–3), 191–200.
9. Burakov, A.E., Galunin, E.V, Burakova, I.V, Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., & Gupta, V.K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*, 702–712.
10. Cao, Y., & Li, X. (2014). Adsorption of graphene for the removal of inorganic pollutants in water purification: A review. *Adsorption*, *20*(5–6), 713–727. https://doi.org/10.1007/S10450-014-9615-Y
11. Chandraiah, M.R. (2016). Facile synthesis of zero valent iron magnetic biochar composites for Pb (II) removal from the aqueous medium. *Alexandria Engineering Journal*, *55*(1), 619–625.
12. Dehghani, M.H., Yetilmezsoy, K., Salari, M., Heidarinejad, Z., Yousefi, M., & Sillanpää, M. (2020). Adsorptive removal of cobalt (II) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes and γ-alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network. *Journal of Molecular Liquids*, *299*, 112154.
13. Din, S.U., Awan, J.M., Imran, M., Haq, S., Hafeez, M., Hussain, S., & Khan, M.S. (2021). Novel nanocomposite of biochar-zerovalent copper for lead adsorption. *Microscopy Research and Technique*, *84*(11), 2598-2606.
14. Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *37*, 101339.
15. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., & Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, *28*(3), 350–356. https://doi.org/10.1021/ac60111a017

16. Foroughi-Dahr, M., Abolghasemi, H., Esmaili, M., Shojamoradi, A., & Fatoorehchi, H. (2015). Adsorption characteristics of Congo red from aqueous solution onto tea waste. *Chemical Engineering Communications*, *202*(2), 181–193.
17. Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution, Phys. *Chemical Society*, *40*, 1361–1368.
18. Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J.C. (2008). Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *25*, 143–151.
19. Guo, T., Bulin, C., Li, B., Zhao, Z., Yu, H., Sun, H., Ge, X., Xing, R., & Zhang, B. (2018). Efficient removal of aqueous Pb (II) using partially reduced graphene oxide-Fe3O4. *Adsorption Science & Technology*, *36*(3–4), 1031–1048.
20. Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Lin, C. S. K., & McKay, G. (2015). Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, *73*, 37–55.
21. Hayati, B., Maleki, A., Najafi, F., Daraei, H., Gharibi, F., & McKay, G. (2016). Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni2+, Zn2+, As3+, Co2+) removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, *224*, 1032–1040.
22. He, Q., Ren, J., & Liu, Y. (2022). Dispersion-assisted tunable fluorescence from carbon dots. *Nanotechnology*, *33*(17), 175705.
23. Helal, A.-A.A. (2006). Removal of mercury from water using pottery. *Radiochimica Acta*, *94*(1), 53–57.
24. Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., & Forster, C.F. (2000). Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science and Technology*, *18*(7), 639–650. https://doi.org/10.1260/0263617001493693
25. Huang, Q., Liu, M., Chen, J., Wan, Q., Tian, J., Huang, L., Jiang, R., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2017). Facile preparation of MoS_2 based polymer composites via mussel inspired chemistry and their high efficiency for removal of organic dyes. *Applied Surface Science*, *419*, 35–44.
26. Kireeti, K.V.M.K., Chandrakanth, G., Kadam, M.M., & Jha, N. (2016). A sodium modified reduced graphene oxide–Fe_3O_4 nanocomposite for efficient lead (II) adsorption. *RSC Advances*, *6*(88), 84825–84836.
27. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, *24*, 1–39.
28. Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, *38*(11), 2221–2295.
29. Li, Z., Chen, J., & Ge, Y. (2017). Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, *308*, 809–817.
30. Lin, F., Li, C., & Chen, Z. (2018). Exopolysaccharide-derived carbon dots for microbial viability assessment. *Frontiers in Microbiology*, *9*(NOV), 1–10. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02697
31. Liu, Y., Xiao, N., Gong, N., Wang, H., Shi, X., Gu, W., & Ye, L. (2014). One-step microwave-assisted polyol synthesis of green luminescent carbon dots as optical nanoprobes. *Carbon*, *68*, 258–264.
32. Mahajan, G., & Sud, D. (2014). Nano sized carbonized waste biomass for heavy metal ion remediation. *Polish Journal of Chemical Technology*, *16*(4), 6–13.
33. Mane, V.S., & Babu, P.V.V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *44*(1), 81–88.
34. Mateos, H., Picca, R.A., Mallardi, A., Dell'Aglio, M., Giacomo, A., De, Cioffi, N., & Palazzo, G. (2020). Effect of the surface chemical composition and of added metal cation concentration on the stability of metal nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water. *Applied Sciences (Switzerland)*, *10*(12), 1–12. https://doi.org/10.3390/APP10124169
35. Mobasherpour, I., Salahi, E., & Ebrahimi, M. (2012). Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Research on Chemical Intermediates*, *38*, 2205–2222.
36. Neupane, S., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P.V. (2015). Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, *54*(7), 2041–2054.
37. Oncsik, T., Trefalt, G., Borkovec, M., & Szilagyi, I. (2015). Specific ion effects on particle aggregation induced by monovalent salts within the Hofmeister series. *Langmuir*, *31*(13), 3799–3807. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.5B00225/SUPPL_FILE/LA5B00225_SI_001.PDF
38. Özsin, G., Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., & Pütün, A.E. (2019). Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, *9*, 1–14.

39. Pacheco, S., Tapia, J., Medina, M., & Rodriguez, R. (2006). Cadmium ions adsorption in simulated wastewater using structured alumina–silica nanoparticles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *352*(52–54), 5475–5481.
40. Pal, A., Bhakat, A., & Chattopadhyay, A. (2019). Zinc ion-induced assembly of crystalline carbon dots with excellent supercapacitor performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(32), 19421–19428.
41. Rahmanian, O., Dinari, M., & Abdolmaleki, M.K. (2018). Carbon quantum dots/layered double hydroxide hybrid for fast and efficient decontamination of Cd (II): The adsorption kinetics and isotherms. *Applied Surface Science*, *428*, 272–279.
42. Ren, X., Zhang, F., Guo, B., Gao, N., & Zhang, X. (2019). Synthesis of N-doped micropore carbon quantum dots with high quantum yield and dual-wavelength photoluminescence emission from biomass for cellular imaging. *Nanomaterials*, *9*(4), 495.
43. Sabet, M., & Mahdavi, K. (2019). Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, *463*, 283–291.
44. Sadegh, H., SHahryari, G.R., Masjedi, A., Mahmoodi, Z., & Kazemi, M. (2016). *A review on Carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions*.
45. Saleh, T.A. (2016). Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism. *Desalination and Water Treatment*, *57*(23), 10730–10744.
46. Senthilkumar, R., & Prasad, D.M.R. (2020). Sorption of heavy metals onto biochar. *Applications of Biochar for Environmental Safety*, 207.
47. Sharma, R., Sarswat, A., Pittman, C.U., & Mohan, D. (2017). Cadmium and lead remediation using magnetic and non-magnetic sustainable biosorbents derived from *Bauhinia purpurea* pods. *RSC Advances*, *7*(14), 8606–8624.
48. Song, Z., Chen, X., Gong, X., Gao, X., Dai, Q., Nguyen, T.T., & Guo, M. (2020). Luminescent carbon quantum dots/nanofibrillated cellulose composite aerogel for monitoring adsorption of heavy metal ions in water. *Optical Materials*, *100*, 109642.
49. Temnuch, N., Suwattanamala, A., Inpaeng, S., & Tedsree, K. (2021). Magnetite nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for removal of Cu_2^+ from aqueous solution. *Environmental Technology*, *42*(23), 3572–3580.
50. Vesali-Naseh, M., Khodadadi, A.A., Mortazavi, Y., Moosavi-Movahedi, A.A., & Ostrikov, K. (2016). H_2O/air plasma-functionalized carbon nanotubes decorated with MnO_2 for glucose sensing. *RSC Advances*, *6*(38), 31807–31815.
51. Wang, C., Wang, X., Li, N., Tao, J., Yan, B., Cui, X., & Chen, G. (2022). Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: A review. *Clean Technologies*, *4*(3), 629–652.
52. Wang, H., Zhao, X., Han, X., Tang, Z., Liu, S., Guo, W., Deng, C., Guo, Q., Wang, H., Wu, F., Meng, X., & Giesy, J. P. (2017). Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, *586*, 817–826. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.060
53. Wanyonyi, W.C., Onyari, J.M., & Shiundu, P.M. (2014). Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia*, *50*, 862–869.
54. Yahaya Pudza, M., Zainal Abidin, Z., Abdul Rashid, S., Md Yasin, F., Noor, A.S.M., & Issa, M.A. (2020). Eco-friendly sustainable fluorescent carbon dots for the adsorption of heavy metal ions in aqueous environment. *Nanomaterials*, *10*(2), 315.
55. Yang, B., Yu, C., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z., & Lei, L. (2015). N-doped carbon xerogels as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *RSC Advances*, *5*(10), 7182–7191.
56. Yusuf, M., Elfghi, F.M., Zaidi, S.A., Abdullah, E.C., & Khan, M.A. (2015). Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, *5*(62), 50392–50420. https://doi.org/10.1039/C5RA07223A
57. Zhang, X., Huang, Q., Deng, F., Huang, H., Wan, Q., Liu, M., & Wei, Y. (2017). Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: progress and prospects. *Applied Materials Today*, *7*, 222–238.
58. Zhao, T., Yao, Y., Li, D., Wu, F., Zhang, C., & Gao, B. (2018). Facile low-temperature one-step synthesis of pomelo peel biochar under air atmosphere and its adsorption behaviors for Ag (I) and Pb (II). *Science of the Total Environment*, *640*, 73–79.
59. Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, *232*, 204–210.